

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

EXPRESS MAIL NO. EL791137226US

JC973 U.S. PTO
09/882351
06/15/01

Applicant : Won-Il Jung
Application No. : N/A
Filed : June 15, 2001
Title : METHOD OF PREPARING POSITIVE ACTIVE
MATERIAL FOR A LITHIUM SECONDARY
BATTERY

Grp./Div. : N/A
Examiner : N/A

Docket No. : 45323/DBP/Y35

LETTER FORWARDING CERTIFIED
PRIORITY DOCUMENT

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Post Office Box 7068
Pasadena, CA 91109-7068
June 15, 2001

Commissioner:

Enclosed is a certified copy of Korean patent Application No. 2000-33297, which was filed on June 16, 2000, the priority of which is claimed in the above-identified application.

Respectfully submitted,

CHRISTIE, PARKER & HALE, LLP

By D. Bruce Prout
D. Bruce Prout
Reg. No. 20,958
626/795-9900

DBP/aam
Enclosure: Certified copy of patent application

jc973 U.S. PRO
09/882351
06/15/01

대한민국 특허청
KOREAN INDUSTRIAL
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Industrial
Property Office.

출원번호 : 특허출원 2000년 제 33297 호
Application Number

출원년월일 : 2000년 06월 16일
Date of Application

출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s)

2000 년 08 월 18 일

특허청장
COMMISSIONER

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0001
【제출일자】	2000.06.16
【발명의 명칭】	리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법
【발명의 영문명칭】	METHOD OF PREPARING POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【성명】	김원호
【대리인코드】	9-1998-000023-8
【포괄위임등록번호】	1999-065833-7
【대리인】	
【성명】	이상헌
【대리인코드】	9-1998-000453-2
【포괄위임등록번호】	1999-065837-6
【발명자】	
【성명의 국문표기】	정원일
【성명의 영문표기】	JUNG, WON IL
【주민등록번호】	700605-1057713
【우편번호】	330-300
【주소】	충청남도 천안시 성성동 산 24번지
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 김원호 (인) 대리인 이상헌 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	12 면 29,000 원
【가산출원료】	0 면 0 원

1020000033297

2000/8/1

【우선권주장료】	0	건	0	원
【심사청구료】	4	항	237,000	원
【합계】	266,000			원
【첨부서류】	1.	요약서·명세서(도면)_1통		

【요약서】**【요약】**

본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법에 관한 것으로서, 이 제조 방법은 전도성 고분자를 용매에 용해하여 전도성 고분자 용액을 제조하고, 상기 전도성 고분자 용액으로 리튬 복합 금속 산화물을 코팅하는 공정을 포함한다. 본 발명의 제조 방법은 종래 양극 활물질로 사용하던 리튬 복합 금속 산화물의 표면에 전도성 고분자를 용액 상태로 코팅하는 방법으로서, 코팅이 용이하고, 전도성 고분자를 균일하게 코팅할 수 있다. 제조된 양극 활물질은 고온에서의 전기화학적 특성이 우수하다.

【대표도】

도 1

【색인어】

전도성고분자, 조립기, 리튬이차전지, 양극활물질

【명세서】

【발명의 명칭】

리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법 {METHOD OF PREPARING POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예의 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 고온 사이클 수명 특성을 나타낸 그래프.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<2> [산업상 이용 분야]

<3> 본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법에 관한 것으로서, 상세하게는 고온에서의 전기화학적 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법에 관한 것이다.

<4> [종래 기술]

<5> 리튬 이차 전지는 가역적으로 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 물질을 양극 및 음극으로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조하며, 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입/탈리될 때의 산화, 환원 반응에 의하여 전기 에너지를 생성한다.

<6> 리튬 이차 전지의 음극 활물질로는 탄소계 물질을 사용하며, 양극 활물질로는 칼코

게나이드(chalcogenide) 화합물이 사용되고 있으며, 그 예로 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$), LiMnO_2 등의 복합 금속 산화물들이 사용되고 있으며, 최근에는 새로운 양극 활물질로서 전도성 고분자가 연구되고 있다.

<7> 그러나 이러한 전도성 고분자만을 양극 활물질로 사용할 경우에는 리튬 이차 전지에서 충방전 메카니즘인 리튬 이온의 인터칼레이션(intercalation)/디인터칼레이션(deintercalation) 반응이 일어나는 것이 아니라, 리튬 이온들이 양극 표면에 증착(deposition)/스트리핑(striping)되는 현상이 일어난다. 따라서, 물질 자체의 이론 용량에 훨씬 미치지 않게 되는 문제점이 있었다. 따라서, 전도성 고분자만을 단독으로 양극 활물질로 사용하는 것이 곤란하여, 리튬 복합 금속 산화물과 혼합하여 사용하는 연구가 진행되고 있다. 이러한 연구 중 주요한 방법은 리튬 복합 금속 산화물 표면에서 중합시켜, 표면에 전도성 고분자가 합성되도록 하여 코어-셸(core-shell) 타입의 양극 활물질을 제조하는 방법이다. 그러나 이 방법은 복합 금속 산화물 표면에 고분자를 합성하는 공정에서 복합 금속 산화물, 특히 망간 활물질이 비가역 변형되어 형성된 $\lambda\text{-MnO}_2$ 가 산화됨에 따라, 초기 용량 불량 및 사이클 특성 불안정 등의 용량 특성의 재현성이 좋지 않은 문제점이 있는 것으로 알려져 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<8> 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 고온에서의 전기화학적 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

<9> 본 발명의 다른 목적은 고온에서의 사이클 수명 특성이 우수하고, 활물질 부피가 유지되는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

- <10> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 전도성 고분자를 용매에 용해하여 전도성 고분자 용액을 제조하고, 상기 전도성 고분자 용액으로 리튬 복합 금속 산화물을 코팅하는 공정을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.
- <11> 이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- <12> 본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질로 사용되는 리튬 복합 금속 산화물의 표면을 용액 상태의 전도성 고분자로 코팅하는 방법이다. 본 발명의 제조 방법은 먼저, 전도성 고분자를 적당한 용매에 용해하여 전도성 고분자 용액을 제조한다. 상기 전도성 고분자로는 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌 또는 이들의 유도체를 사용하는 것이 바람직하다. 유도체의 예로는 폴리(3-부틸티오펜-2,5-디일), 폴리(3-헥실티오펜-2,5-디일), 폴리(3-옥틸티오펜-2,5-디일), 폴리(3-데실티오펜-2,5-디일), 폴리(3-도데실티오펜-2,5-디일) 등을 들 수 있다.
- <13> 사용가능한 전도성 고분자를 전기적인 상태로 분류하면, 상기 폴리머의 도핑(doping), 디도핑(dedoping) 또는 에머랄딘 베이스(emeraldine base) 상태로 분류할 수 있다. 여기에서, 도핑 상태의 폴리머란, 폴리머 중합시, 모노머인 피롤, 아닐린, 티오펜 또는 아세틸렌과 도핑 물질 수용액을 같이 중합하여, 제조된 폴리머가 '-' 전하를 띄는 물질을 말한다. 상기 도핑 물질에 특별한 제한은 없으며, 리튬염은 모두 사용될 수 있으며, 그 사용량에도 특별한 제약은 없다. 상기 디도핑 상태의 폴리머는 상기 모노머의 디도핑을 실시한 후, 도핑 물질 수용액과 같이 중합하여, 제조된 폴리머가 '+' 전하를 띄는 물질을 말하며, 상기 에머랄딘 베이스 상태의 폴리머는 모노머만을 사용하여 중합한 전기적으로 중성 상태의 폴리머를 말한다.

- <14> 또한, 상기 폴리머를 단독으로 사용할 수 도 있으나, 폴리피롤 또는 Aldrich사에서 상품명 polymer supported로 시판되는 폴리머(도핑된 폴리우레탄 코어 바인더 위에 형성된 도전성 폴리피롤 쉘) 등의 다른 고분자와의 블렌드 및 폴리우레탄 및 폴리비닐 아세테이트와의 코폴리머 형태로도 사용할 수 있다. 블렌드 또는 코폴리머를 형성할 수 있는 고분자의 종류가 상술한 고분자로 한정되는 것은 아니다.
- <15> 전도성 고분자를 용해하는 용매로는 물, 클로로포름 또는 m-크레졸을 사용할 수 있으나, 전도성 고분자가 잘 용해되기만 하면 특별한 제한은 없다.
- <16> 본 발명에서 사용한 전도성 고분자는 전기전도도가 우수하며 활물질 또는 도전제와 바인더 사이의 접착력을 우수하게 할뿐만 아니라, 고온에서의 활물질 열화 현상 등을 방지하는 역할을 한다. 특히 망간계 활물질의 경우 고온 열화 현상 및 고온 부피 팽창 현상을 방지할 수 있다.
- <17> 제조된 전도성 고분자 용액으로 리튬 복합 금속 산화물 표면을 코팅한다. 이때, 조립기(aglomaster)를 이용하여 코팅을 실시하는 것이 코팅을 균일하게 실시할 수 있고, 코팅 상태의 컨트롤이 매우 용이하므로 바람직하다. 조립기를 이용할 경우의 투입량, 투입 온도(inlet temperature), 유동 공기량(fluidizing air volume), 용액 공급 속도, 회전 속도(RPM), 분무 공기량(spray air volume)의 조건을 사용되는 기계의 용량에 따라 잘 조절한다.
- <18> 얻어진 전도성 고분자가 코팅된 리튬 복합 금속 산화물에서 전도성 고분자의 코팅 두께는 0.1 내지 1 μ m가 바람직하다. 전도성 고분자의 코팅 두께가 0.1 μ m보다 작으면 코팅 효과, 즉 고온에서의 수명향상을 기대할 수 없으며, 1 μ m보다 크면 리튬 이온이 양극 산화물로의 삽입/탈리가 원활하게 이루어지지 못해 초기 용량이 감소하는 문제가 있

다. 상기 리튬 복합 금속 산화물은 리튬 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 리튬 복합 금속 산화물은 다 사용가능하며, 그 대표적인 예로 하기 화학식 1 내지 14의 화합물을 사용할 수 있다. 특히, 하기 화학식 1 내지 7의 망간 화합물이 바람직하다.

<19> [화학식 1]

<20> Li_xMnA_2

<21> [화학식 2]

<22> $\text{Li}_x\text{MnO}_{2-z}\text{A}_z$

<23> [화학식 3]

<24> $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}'_y\text{A}_2$

<25> [화학식 4]

<26> $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}'_y\text{O}_{2-z}\text{A}_z$

<27> [화학식 5]

<28> $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$

<29> [화학식 6]

<30> $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4-z}\text{A}_z$

<31> [화학식 7]

<32> $\text{Li}_x\text{Mn}_2-y\text{M}'_y\text{A}_4$

<33> [화학식 8]

<34> Li_xBA_2

<35> [화학식 9]

<36> $\text{Li}_x\text{BO}_{2-z}\text{A}_z$

<37> [화학식 10]

<38> $\text{Li}_x\text{B}_{1-y}\text{M}'_y\text{A}_2$

<39> [화학식 11]

<40> $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{A}_2$

<41> [화학식 12]

<42> $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{2-z}\text{A}_z$

<43> [화학식 13]

<44> $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}'_z\text{A}_2$

<45> [화학식 14]

<46> $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{M}_z\text{A}_\alpha$

<47> (상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0.01 \leq y \leq 0.1$, $0.01 \leq z \leq 0.5$, $0.95 \leq x' \leq 1$, $0.01 \leq y' \leq 0.5$, $0.01 \leq z' \leq 0.1$, $0.01 \leq \alpha \leq 0.5$ 이고, M'은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이고, M'은 Al, Cr, Co, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되고, B는 Ni 또는 Co이다.)

<48> 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<49> (실시예 1)

<50> 도핑된 상태의 폴리피롤/폴리우레탄 블렌드를 순수에 용해하여 전도성 고분자 용액을 제조하였다. 제조된 전도성 고분자 용액과 LiMn_2O_4 를 조립기에 투입하여, 전도성 고분자 용액과 LiMn_2O_4 를 조립기에 투입하여, 전도성 고분자 용액으로 LiMn_2O_4 를 코팅하여 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조하였다.

<51> (실시예 2)

<52> 도핑 상태의 폴리아닐린을 클로로포름에 용해하여 전도성 고분자 용액을 제조하였다. 제조된 전도성 고분자 용액과 LiMn_2O_4 를 조립기에 투입하여, 전도성 고분자 용액으로 LiMn_2O_4 를 코팅하여 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조하였다.

<53> (비교예 1)

<54> LiMn_2O_4 의 표면에 피롤 모노머를 중합시켜 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조하였다.

<55> (비교예 2)

<56> LiMn_2O_4 를 리튬 이차 전지용 양극 활물질로 사용하였다.

<57> 상기 실시예 1 및 비교예 2의 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 이용하여 통상의 방법으로 리튬 이차 코인 셀을 제조하였다. 제조된 코인 셀의 고온에서의 사이클 수명 특성을 측정하여 그 결과를 도 1에 나타내었다. 도 1에 나타난 것과 같이, 실시예 1(b)의 양극 활물질이 비교예 2(a)보다 사이클 수명 특성이 우수함을 알 수 있다.

【발명의 효과】

<58> 본 발명의 제조 방법은 종래 양극 활물질로 사용하던 리튬 복합 금속 산화물의 표면에 전도성 고분자를 용액 상태로 코팅하는 방법으로서, 코팅이 용이하고, 전도성 고분자를 균일하게 코팅할 수 있다. 제조된 양극 활물질은 고온에서의 전기화학적 특성이 우수하다.

【특허 청구범위】**【청구항 1】**

전도성 고분자를 용매에 용해하여 전도성 고분자 용액을 제조하고:

상기 전도성 고분자 용액으로 리튬 복합 금속 산화물을 코팅하는

공정을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 코팅 공정은 조립기를 사용하여 실시하는 것인 제조 방법.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 전도성 고분자는 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 제조 방법.

【청구항 4】

제 3 항에 있어서, 상기 전도성 고분자는 도핑, 디도핑 및 에머랄딘 베이스로 이루어진 군에서 선택되는 상태의 물질인 제조 방법.

【도면】

【도 1】

